

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Zouren NIE et al.

Title: ER STRENGTHENING ALUMINUM ALLOY

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 12/31/2003

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:


The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- CHINA P.R. Patent Application No. 03119119.3 filed 03/14/2003.
- CHINA P.R. Patent Application No. 03153576.3 filed 08/18/2003.

Respectfully submitted,

Date December 31, 2003

By 

FOLEY & LARDNER
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5349
Facsimile: (202) 672-5399

Andrew E. Rawlins
Attorney for Applicants
Registration No. 34,702

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

· 申 请 日： 2003 03 14

· 申 请 号： 03 1 19119.3

· 申 请 类 别： 发明

发明创造名称： A l - Z n - M g - E r 稀土铝合金

申 请 人： 北京工业大学

发明人或设计人： 聂祚仁； 金头男； 杨军军； 邹景霞； 徐国富； 付静波； 阮海琼； 左铁镛

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2003 年 9 月 3 日

权 利 要 求 书

- 1、一种 Al-Zn-Mg-Er 稀土铝合金，其特征在于：在 Al-Zn-Mg 合金中添加了稀土重量百分含量为 0.1~0.7% 的 Er，所述的 Al-Zn-Mg 合金中 Zn 的重量百分含量为 6.0%，Mg 的重量百分含量为 2.0%，Al 为余量。
- 2、根据权利要求 1 所述的 Al-Zn-Mg-Er 稀土铝合金，其特征在于：稀土 Er 的添加量为重量百分含量 0.25~0.55%。

说明书

Al-Zn-Mg-Er 稀土铝合金

一、技术领域

本发明属于金属合金技术领域。

二、背景技术

文献调查的结果表明，国外在稀土铝合金方面的研究很少，仅有的报道也只限于含 Sc 铝合金方面的研究。国内对稀土铝合金的开发和应用起步较早，二十世纪七十年代末开始大规模研究和开发稀土铝合金，目前国内对各种稀土元素在 Al-Si 合金中的变质作用进行了比较深入的研究，对稀土在电工铝合金中的应用以及稀土在建筑铝型材中的应用等方面也取得了良好的效果，但对其它铝合金特别是变形铝合金的研究，则主要集中在 La、Ce、Y 和混合稀土上。本研究小组发现稀土 Er 对纯铝有较显著的强化效果，其强化作用主要来自 Er 元素对 Al 基体的细化以及在晶粒内形成的均匀分布的细小 Al_3Er 相。 Al_3Er 与 Al_3Sc 及 Al_3Zr 结构相同，属于 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 空间群（简立方），晶格参数与 Al 基体很接近，由此可见，Er 是继 Sc 后能有效改善铝合金性能的微量合金元素（Sc 是对铝合金改性作用最为有效的微量元素，但 Sc 的价格非常昂贵，而 Er 的价格仅为 Sc 的 1/40）。本发明进一步将稀土 Er 添加到 Al-Zn-Mg 合金中，结果发现 Er 的加入能显著细化合金晶粒，大幅度提高合金强度，抑制再结晶；尽管将 Sc 元素添加到 Al-Zn-Mg 合金中也有这种作用，但 Sc 的价格昂贵，铝合金中加 Sc 将大幅度提高生产成本；而 Er 的价格比较便宜，在铝合金中添加 Er 元素不会大幅度提高生产成本，因此非常适合在工业生产中推广应用。Al-Zn-Mg 合金是一种典型工业铝合金，对其进行研究可以开发出一系列含 Er 的新型稀土铝合金，广泛应用于航空、航天、交通运输等诸多领域。有关 Al-Zn-Mg-Er 合金至今尚未见任何报道。

三、发明内容

说明书

本发明的目的在于寻找一种合适的稀土元素，以合适的量加入到 Al-Zn-Mg 合金中，能与合金发生有效的微合金化作用，从而提高合金的强度性能。

本发明所提供的 Al-Zn-Mg-Er 合金，其特征在于往 Al-Zn-Mg(这里所述的 Al-Zn-Mg 合金中 Zn 的重量百分含量 6.0%，Mg 的重量百分含量为 2.0%，Al 为余量，下同)中加入了 0.1~0.7% (重量百分比 Wt%，下同) 的稀土元素 Er。

以上所述的稀土 Er 的较佳含量范围为：0.25~0.55%。

采用传统的铸锭冶金法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金，具体分两步：首先以纯 Al 和纯 Er 为原料经真空熔铸制备 Al-Er 中间合金；然后以纯 Al，纯 Mg，纯 Zn 和 Al-Er 中间合金为原料在坩埚电阻炉中熔炼，再浇入钢模中制备 Al-Zn-Mg-Er 合金。

本发明中，由于稀土 Er 的加入，使得 Al-Zn-Mg 合金晶粒显著细化，强度大幅度提高，在延伸率 (δ) 基本不变的前提下将合金的抗拉强度 (σ_b) 和屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 提高 100MPa 左右；同时，稀土 Er 还能显著抑制 Al-Zn-Mg 合金再结晶，将合金起始再结晶温度提高 50℃，终止再结晶温度提高 80℃。

四、附图说明

图 1：合金的铸态金相组织，其中图 1(a)为 Al-Zn-Mg 合金，图 1(b)为 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金；

图 2：Al-Zn-Mg-Er 合金冷轧态拉伸性能与 Er 含量关系曲线；

图 3：Al-Zn-Mg-Er 合金 (470℃/0.5h 淬火+120℃/30h 时效) 拉伸性能与 Er 含量关系曲线；

图 4：Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金的硬度与退火温度关系曲线；

说明书

图 5 为 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-0.4Er 在不同温度下退火后的金相显微组织, 其中图 5(a) 为 Al-Zn-Mg 合金 325℃/1h 退火态组织, 图 5(b) 为 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金 325℃/1h 退火态组织, 图 5(c) 为 Al-Zn-Mg 合金 450℃/1h 退火态组织, 图 5(d) 为 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金 450℃/1h 退火态组织。

五、具体实施方式

对比例: 采用铸锭冶金法制备 Al-Zn-Mg 合金 (表 1 中的 0# 合金), 所用原料为高纯 Al (纯度为 99.99%)、工业纯 Mg (纯度为 99.9%)、工业纯 Zn (纯度为 99.9%)。首先将高纯铝 1612.4 克加入到石墨粘土坩埚, 在坩埚电阻炉中熔炼, 熔炼温度为 780℃, 待高纯铝完全熔化后, 往熔体中加入纯 Zn113.3 克, 充分搅拌均匀后, 再加入纯 Mg38.6 克, 搅拌均匀后, 加入 3 克六氯乙烷 (C_2Cl_6) 进行除气, 扒渣, 最后将熔体浇入到长方形铁模中, 冷却 3 分钟后脱模。

例 1: 采用铸锭冶金方法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金, 首先以高纯 Al (纯度达 99.99%) 和纯 Er (纯度达 99.9%) 为原料, 采用对掺法 (混熔法) 在真空感应电炉中进行熔炼, 铸造, 制备 Al-6.2Er 中间合金。然后将高纯铝 1584.9 克和 27.4 克 Al-6.2Er 中间合金加入到石墨粘土坩埚, 在坩埚电阻炉中熔炼, 熔炼温度为 780℃, 待高纯铝和 Al-6.2Er 中间合金完全熔化后, 往熔体中加入纯 Zn113.3 克, 充分搅拌均匀后, 再加入纯 Mg38.6 克, 搅拌均匀后, 加入 3 克六氯乙烷 (C_2Cl_6) 进行除气, 扒渣, 最后将熔体浇入到长方形铁模中, 冷却 3 分钟后脱模, 每个铸锭的尺寸均为 $120 \times 90 \times 32$ (mm^3)。

例 2: 采用铸锭冶金方法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金, 首先以高纯 Al (纯度达 99.99%) 和纯 Er (纯度达 99.9%) 为原料, 采用对掺法 (混熔法) 在真空感应电炉中进行熔炼, 铸造, 制备 Al-6.2Er 中间合金。然后将高纯铝 1543.7 克和 68.5 克 Al-6.2Er 中间合金加入到石墨粘土坩埚, 在坩埚电阻炉中熔炼, 熔炼温度为 780℃, 待高纯铝和 Al-6.2Er 中间合金完全熔化后, 往熔体中加

说明书

入纯 Zn113.3 克,充分搅拌均匀后,再加入纯 Mg38.6 克,搅拌均匀后,加入 3 克六氯乙烷 (C_2Cl_6) 进行除气,扒渣,最后将熔体浇入到长方形铁模中,冷却 3 分钟后脱模,每个铸锭的尺寸均为 $120 \times 90 \times 32$ (mm^3)。

例 3: 采用铸锭冶金方法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金,首先以高纯 Al (纯度达 99.99%) 和纯 Er (纯度达 99.9%) 为原料,采用对掺法 (混熔法) 在真空感应电炉中进行熔炼,铸造,制备 Al-6.2Er 中间合金。然后将高纯铝 1502.5 克和 109.7 克 Al-6.2Er 中间合金加入到石墨粘土坩埚,在坩埚电阻炉中熔炼,熔炼温度为 $780^\circ C$,待高纯铝和 Al-6.2Er 中间合金完全熔化后,往熔体中加入纯 Zn113.3 克,充分搅拌均匀后,再加入纯 Mg38.6 克,搅拌均匀后,加入 3 克六氯乙烷 (C_2Cl_6) 进行除气,扒渣,最后将熔体浇入到长方形铁模中,冷却 3 分钟后脱模,每个铸锭的尺寸均为 $120 \times 90 \times 32$ (mm^3)。

例 4: 采用铸锭冶金方法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金,首先以高纯 Al (纯度达 99.99%) 和纯 Er (纯度达 99.9%) 为原料,采用对掺法 (混熔法) 在真空感应电炉中进行熔炼,铸造,制备 Al-6.2Er 中间合金。然后将高纯铝 1461.2 和 150.8 克 Al-6.2Er 中间合金加入到石墨粘土坩埚,在坩埚电阻炉中熔炼,熔炼温度为 $780^\circ C$,待高纯铝和 Al-6.2Er 中间合金完全熔化后,往熔体中加入纯 Zn113.3 克,充分搅拌均匀后,再加入纯 Mg38.6 克,搅拌均匀后,加入 3 克六氯乙烷 (C_2Cl_6) 进行除气,扒渣,最后将熔体浇入到长方形铁模中,冷却 3 分钟后脱模,每个铸锭的尺寸均为 $120 \times 90 \times 32$ (mm^3)。

例 5: 采用铸锭冶金方法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金,首先以高纯 Al (纯度达 99.99%) 和纯 Er (纯度达 99.9%) 为原料,采用对掺法 (混熔法) 在真空感应电炉中进行熔炼,铸造,制备 Al-6.2Er 中间合金。然后将高纯铝 1420.1 克和 191.9 克 Al-6.2Er 中间合金加入到石墨粘土坩埚,在坩埚电阻炉中熔炼,熔炼温度为 $780^\circ C$,待高纯铝和 Al-6.2Er 中间合金完全熔化后,往熔体中加入纯 Zn113.3 克,充分搅拌均匀后,再加入纯 Mg38.6 克,搅拌均匀后,加入 3 克六氯乙烷 (C_2Cl_6) 进行除气,扒渣,最后将熔体浇入到长方形铁模中,

说明书

冷却 3 分钟后脱模，每个铸锭的尺寸均为 $120 \times 90 \times 32 \text{ (mm}^3\text{)}$ 。实施例 1：采用铸锭冶金方法制备 Al-Zn-Mg-Er 合金，首先以高纯 Al（纯度达 99.99%）和纯 Er（纯度达 99.9%）为原料，采用对掺法（混熔法）在真空感应电炉中进行熔炼，铸造，制备 Al-6.2Er 中间合金。然后将高纯铝 1584.9 克和 27.4 克 Al-6.2Er 中间合金加入到石墨粘土坩埚，在坩埚电阻炉中熔炼，熔炼温度为 780°C ，待高纯铝和 Al-6.2Er 中间合金完全熔化后，往熔体中加入纯 Zn113.3 克，充分搅拌均匀后，再加入纯 Mg38.6 克，搅拌均匀后，加入 3 克六氯乙烷（ C_2Cl_6 ）进行除气，扒渣，最后将熔体浇入到长方形铁模中，冷却 3 分钟后脱模，每个铸锭的尺寸均为 $120 \times 90 \times 32 \text{ (mm}^3\text{)}$ 。

合金各元素的具体配料成分和配料量如表 1 所示。

铸锭制备后，采用 ICP-AES 法，即电感耦合等离子体原子发射光谱法（所用仪器为 LEEMAN SPEC-E 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪）测试铸锭化学成分，测试结果如表 2 所示，可见实际成分在名义成分的许可范围之内。

取合金铸态试样，在德国产 NEOPHOT-21 型金相显微镜下用偏光观察微观组织。图 1(a)和图 1(b) 分别为 Al-Zn-Mg 合金与 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金的铸态显微组织。由图可见，Al-Zn-Mg 合金的铸态组织为粗大的枝晶网胞，而 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金的枝晶已基本消除，晶粒也明显细化。可见稀土 Er 的添加确实能显著细化 Al-Zn-Mg 合金的铸态晶粒。

铸锭经均匀化退火后，再进行热轧—中间退火—冷轧（冷轧变形量为 60%）制得 2mm 薄板。将冷轧薄板按国标 GB6397-86 制成标准拉伸试样，在 810MTS(Material Test System)材料试验机上测定试样冷轧态和淬火时效态（ $470^\circ\text{C}/0.5\text{h}$ 淬火+ $120^\circ\text{C}/30\text{h}$ 时效）力学性能，测试结果如图 2 与图 3 所示。图 2 与图 3 说明，稀土 Er 可以大幅度提高 Al-Zn-Mg 合金的抗拉强度 σ_b 和屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 。当 Er 的名义含量为 0.7%时，强度达到最大值（Al-Zn-Mg-0.7Er 合金冷轧态抗拉强度 σ_b 为 450MPa，时效态抗拉强度 σ_b 达 513Mpa，而未添

说 明 书

加 Er 的 Al-Zn-Mg 合金冷轧态抗拉强度 σ_b 为 350MPa, 时效态抗拉强度 σ_b 为 420MPa), 但延伸率下降比较明显(Al-Zn-Mg 合金冷轧态延伸率 δ 为 9%, 而 Al-Zn-Mg-0.7Er 合金的冷轧态延伸率 δ 为 7%); 当 Er 添加量为 0.4% 时, 强度和塑性都保持较高水平 (Al-Zn-Mg-0.4Er 合金时效态抗拉强度 σ_b 为 490MPa, 延伸率 δ 为 10%), 因此, Er 的添加量为 0.25~0.55 wt % 效果较好。稀土 Er 对 Al-Zn-Mg 合金的强化作用主要来自 Er 对晶粒的显著细化作用以及由于 Er 的添加而形成的丰富的亚结构组织, 此外稀土 Er 能促进 Al-Zn-Mg 合金强化相的时效析出, 大幅度提高合金的时效强度 (如图 3 所示)。

采用硬度—金相法确定了合金的再结晶温度。图 4 为 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金的硬度与退火温度关系曲线。由图 4 可以初步确定 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金的再起始结晶温度 T_s 及终了再结晶温度 T_f (如图中箭头所示)。可见加入 0.4% 的 Er 可将 Al-Zn-Mg 合金的起始再结晶温度提高 50℃ 左右, 而终了再结晶温度提高 80℃ 左右。金相观察分析表明, Al-Zn-Mg 合金经 325℃、1 小时退火后再结晶已经完成 (图 5.a), 而 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金仅出现再结晶迹象 (图 5.b); Al-Zn-Mg 合金经 450℃、1 小时退火后晶粒明显粗化 (图 5.c), 而 Al-Zn-Mg-0.4Er 合金组织仍为细小等轴晶粒 (图 5.d)。可见, Er 的加入确实能明显抑制 Al-Zn-Mg 合金的再结晶。

说明书

表 1 合金名义成分和配料量 (单位: g)

编号	合金种类	纯 Al	纯 Zn	纯 Mg	Al-6.2Er
0 #	Al-6.0Zn-2.0Mg	1612.4	113.3	38.6	0
1 #	Al-6.0Zn-2.0Mg-0.1Er	1584.9	113.3	38.6	27.4
2 #	Al-6.0Zn-2.0Mg-0.25Er	1543.7	113.3	38.6	68.5
3 #	Al-6.0Zn-2.0Mg-0.4Er	1502.5	113.3	38.6	109.7
4 #	Al-6.0Zn-2.0Mg-0.55Er	1461.2	113.3	38.6	150.8
5 #	Al-6.0Zn-2.0Mg-0.7Er	1420.1	113.3	38.6	191.9

注: (1) 每个锭子配料总重量为 1700g。(2) 烧损率: Al—3%, Mg—12%, Zn—10%, 中间合金 Al-6.2Er 不考虑烧损。

表 2 合金各元素实际成分(g)

合金种类	合金元素 实际成分 (Wt%)		
	Mg	Zn	Er
0#合金	1.78	5.28	0
1#合金	1.92	5.73	0.09
2#合金	1.86	5.16	0.24
3#合金	1.71	5.65	0.37
4#合金	1.93	5.70	0.53
5#合金	1.75	5.30	0.62

说明书附图

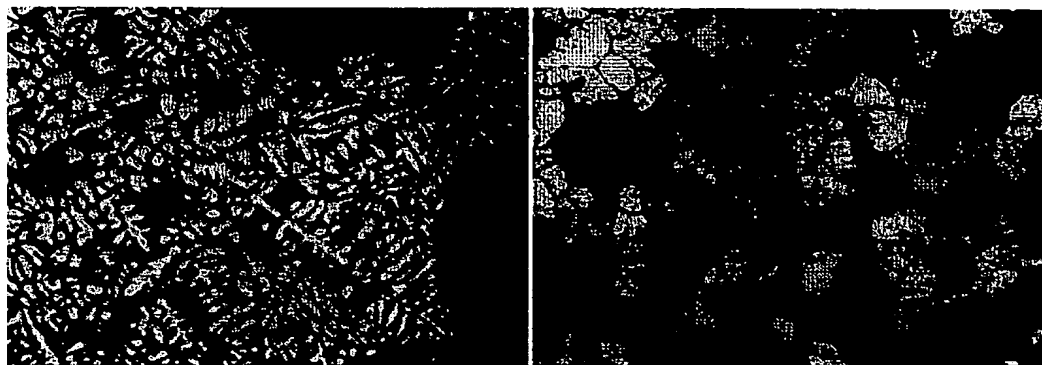


图 1 (a)

图 1 (b)

图 1

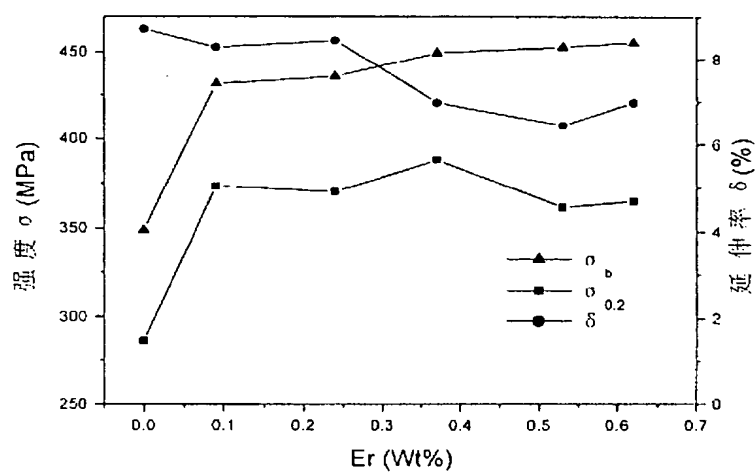


图 2

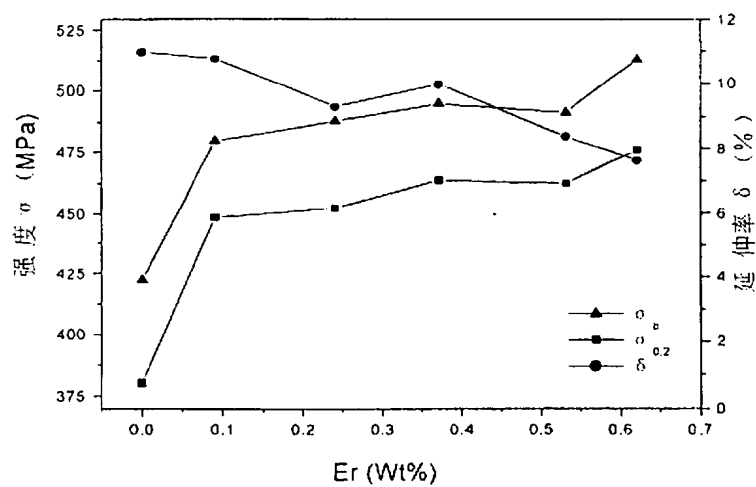


图 3

BEST AVAILABLE COPY

说明书附图

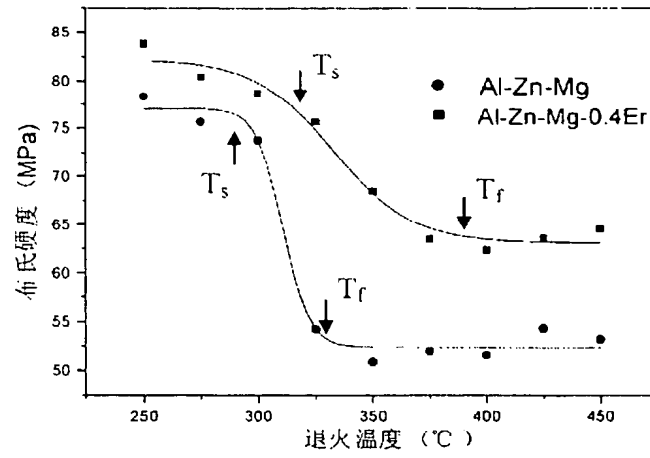


图 4

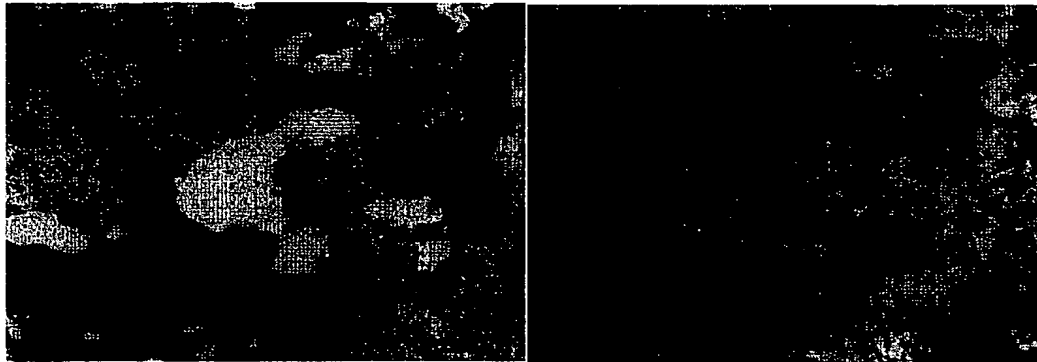


图 5 (a)

图 5 (b)

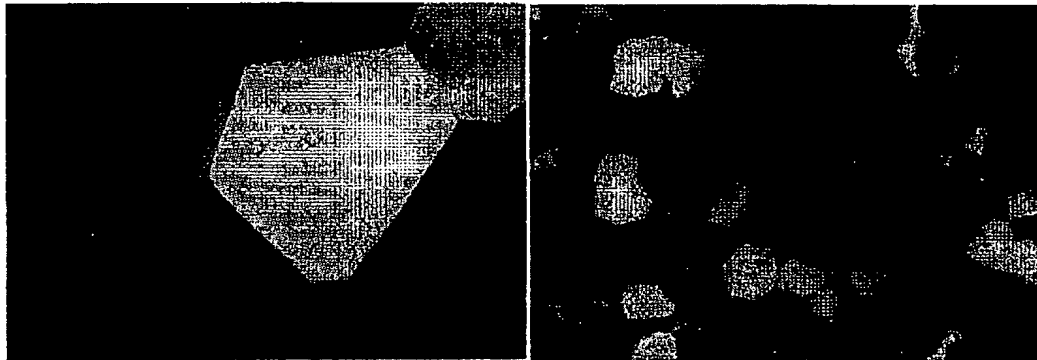


图 5 (c)

图 5 (d)

图 5

BEST AVAILABLE COPY